

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026853 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 307/08**,
C08G 65/20

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008403

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juli 2003 (30.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) Angaben zur Priorität:
102 37 954.8 20. August 2002 (20.08.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **PINKOS, Rolf** [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE). **KÄSHAMMER, Stefan** [DE/DE]; Ostring 52, 67105 Schifferstadt (DE). **MENGER, Volkmar** [DE/DE]; Kaiserstuhl 39, 67434 Neustadt (DE). **HAUBNER, Martin** [DE/DE]; Jenaer Str. 10, 69124 Eppelheim (DE). **GROLL, Peter** [DE/DE]; Lorsche Str.9, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). **SCHLITTER, Stephan** [DE/DE]; Mainstr. 2, 67117 Limburgerhof (DE). **PFAFF, Klaus-Peter** [DE/DE]; Im Schlossgarten 2, 67159 Friedelsheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 18. November 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TETRAHYDROFURAN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROFURAN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous production of THF by reacting a reaction mixture containing 1,4-butanediol with a non-predried heteropolyacidic catalyst. The invention is characterised in that the reaction mixture contains 2-(4-hydroxybutoxy)-tetrahydrofuran.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von THF durch Umsetzung einer 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung an einem nicht vorgetrockneten Heteropolysäurekatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung 2-(4-Hydroxybutoxy)-tetrahydrofuran enthält.



WO 2004/026853 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D307/08 C08G65/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	US 6 316 640 B1 (PINKOS ROLF ET AL) 13 November 2001 (2001-11-13)	1,5,6
Y	column 1, line 60-65 column 2, line 6-10 Example column 3, line 46 -column 4, line 9; claims 1,7	4
Y	----- DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1986-193392 XP002261198 & JP 61 126080 A cited in the application abstract ----- -/--	4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2004

Date of making of the international search report

15. 04. 2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Guspanova, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08403

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2001-183580 XP002261199 & CN 1 272 495 A (CHINA PETRO-CHEM CORP), 8 November 2000 (2000-11-08) abstract</p>	1-9
X	<p>US 5 596 074 A (BLOXHAM PETER A ET AL) 21 January 1997 (1997-01-21) column 1, line 45-53 column 4, line 15-26; example 2</p>	7,8
X	<p>US 6 201 137 B1 (KUBOTA TOSHIRO ET AL) 13 March 2001 (2001-03-13) Comparative Example 2 column 5, line 49 -column 6, line 5</p>	7,8
X	<p>DE 42 05 984 C (VOLLMERT, BRUNO) 6 May 1993 (1993-05-06) page 2, paragraph 2; example 1</p>	7
X	<p>DE 29 16 653 A (BASF AG) 6 November 1980 (1980-11-06) cited in the application example 1</p>	7
X	<p>US 5 641 857 A (BECKER RAINER ET AL) 24 June 1997 (1997-06-24) claim 1</p>	7
E	<p>WO 03 099905 A (MEIER ANTON ; SIGWART CHRISTOPH (DE); BASF AG (DE); MENDER VOLKMAR) 4 December 2003 (2003-12-04) the whole document</p>	7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/08403

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see the Supplemental Sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box II

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-6, 9

Method for producing tetrahydrofuran.

2. Claims 7, 8

Use of THF to produce polytetrahydrofuran and/or the monoesters and/or diesters thereof by cationic polymerisation on acid catalysts.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08403

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6316640	B1	13-11-2001	DE 19842847 A1 AU 6084899 A CN 1318062 T WO 0017181 A1 EP 1115715 A1 ID 27962 A JP 2002526485 T TW 509686 B	23-03-2000 10-04-2000 17-10-2001 30-03-2000 18-07-2001 03-05-2001 20-08-2002 11-11-2002
JP 61126080	A	13-06-1986	JP 1847277 C JP 5066390 B	07-06-1994 21-09-1993
CN 1272495	A	08-11-2000	NONE	
US 5596074	A	21-01-1997	AU 4110096 A CN 1304948 A ,B CN 1162952 A ,B DE 69520072 D1 DE 69520072 T2 EP 0790971 A1 JP 3324759 B2 JP 10508638 T TW 411349 B WO 9614281 A1	31-05-1996 25-07-2001 22-10-1997 15-03-2001 06-09-2001 27-08-1997 17-09-2002 25-08-1998 11-11-2000 17-05-1996
US 6201137	B1	13-03-2001	DE 19881631 T0 WO 9916762 A1 TW 396153 B	28-10-1999 08-04-1999 01-07-2000
DE 4205984	C	06-05-1993	DE 4205984 C1	06-05-1993
DE 2916653	A	06-11-1980	DE 2916653 A1	06-11-1980
US 5641857	A	24-06-1997	DE 4316138 A1 CN 1123553 A ,B DE 59406740 D1 WO 9426803 A1 EP 0698050 A1 ES 2120624 T3 JP 8510279 T	17-11-1994 29-05-1996 24-09-1998 24-11-1994 28-02-1996 01-11-1998 29-10-1996
WO 03099905	A	04-12-2003	DE 10223067 A1 WO 03099905 A1	11-12-2003 04-12-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08403

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D307/08 C08G65/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
X	US 6 316 640 B1 (PINKOS ROLF ET AL) 13. November 2001 (2001-11-13)	1, 5, 6
Y	Spalte 1, Zeile 60-65 Spalte 2, Zeile 6-10 Example Spalte 3, Zeile 46 - Spalte 4, Zeile 9; Ansprüche 1, 7	4
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1986-193392 XP002261198 & JP 61 126080 A in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	4

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15. 04. 2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Guspanova, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08403

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2001-183580 XP002261199 & CN 1 272 495 A (CHINA PETRO-CHEM CORP), 8. November 2000 (2000-11-08) Zusammenfassung ---	1-9
X	US 5 596 074 A (BLOXHAM PETER A ET AL) 21. Januar 1997 (1997-01-21) Spalte 1, Zeile 45-53 Spalte 4, Zeile 15-26; Beispiel 2 ---	7,8
X	US 6 201 137 B1 (KUBOTA TOSHIRO ET AL) 13. März 2001 (2001-03-13) Comparative Example 2 Spalte 5, Zeile 49 -Spalte 6, Zeile 5 ---	7,8
X	DE 42 05 984 C (VOLLMERT, BRUNO) 6. Mai 1993 (1993-05-06) Seite 2, Absatz 2; Beispiel 1 ---	7
X	DE 29 16 653 A (BASF AG) 6. November 1980 (1980-11-06) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 ---	7
X	US 5 641 857 A (BECKER RAINER ET AL) 24. Juni 1997 (1997-06-24) Anspruch 1 ---	7
E	WO 03 099905 A (MEIER ANTON ; SIGWART CHRISTOPH (DE); BASF AG (DE); MENDER VOLKMAR) 4. Dezember 2003 (2003-12-04) das ganze Dokument -----	7,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/08403

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-6,9

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran.

2. Ansprüche: 7, 8

Verwendung von THF zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, dessen Monoestern und/oder Diestern durch kationische Polymerisation an sauren Katalysatoren.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08403

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6316640	B1	13-11-2001	DE 19842847 A1 23-03-2000 AU 6084899 A 10-04-2000 CN 1318062 T 17-10-2001 WO 0017181 A1 30-03-2000 EP 1115715 A1 18-07-2001 ID 27962 A 03-05-2001 JP 2002526485 T 20-08-2002 TW 509686 B 11-11-2002
JP 61126080	A	13-06-1986	JP 1847277 C 07-06-1994 JP 5066390 B 21-09-1993
CN 1272495	A	08-11-2000	KEINE
US 5596074	A	21-01-1997	AU 4110096 A 31-05-1996 CN 1304948 A ,B 25-07-2001 CN 1162952 A ,B 22-10-1997 DE 69520072 D1 15-03-2001 DE 69520072 T2 06-09-2001 EP 0790971 A1 27-08-1997 JP 3324759 B2 17-09-2002 JP 10508638 T 25-08-1998 TW 411349 B 11-11-2000 WO 9614281 A1 17-05-1996
US 6201137	B1	13-03-2001	DE 19881631 T0 28-10-1999 WO 9916762 A1 08-04-1999 TW 396153 B 01-07-2000
DE 4205984	C	06-05-1993	DE 4205984 C1 06-05-1993
DE 2916653	A	06-11-1980	DE 2916653 A1 06-11-1980
US 5641857	A	24-06-1997	DE 4316138 A1 17-11-1994 CN 1123553 A ,B 29-05-1996 DE 59406740 D1 24-09-1998 WO 9426803 A1 24-11-1994 EP 0698050 A1 28-02-1996 ES 2120624 T3 01-11-1998 JP 8510279 T 29-10-1996
WO 03099905	A	04-12-2003	DE 10223067 A1 11-12-2003 WO 03099905 A1 04-12-2003